

学校编码: 10384

分类号——

密级——

学 号: 200325027

UDC——

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

## 脱硫胺液中热稳态盐的去除与检测

**Removal and Determination of Heat Stable Salts in Amine  
Solution Used in Gas Desulfurization**

吴 述 超

指导教师姓名: 胡荣宗 教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩日期: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: ——

评 阅 人: ——

2006 年 6 月

**Removal and Determination of Heat Stable Salts  
in Amine Solution Used in Gas Desulfurization**

**A Dissertation Submitted for the Drgree of  
Master of Science**

**by**

**Shuchao Wu**

**Supervisor:Professor Rongzong Hu**

**June 2006**

**Department of Chemistry , Xiamen University**

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师的指导下独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标出。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（☒），在      年解密后适用于本授权书。
- 2、不保密（☐）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：      日期：      年    月    日

导师签名：      日期：      年    月    日

## 摘 要

采用胺液脱硫是石油天然气工业常用的方法。胺液在脱硫过程中由于降解等原因导致热稳态盐（Heat Stable Salts,简称 HSS）的产生和积累，进而引起胺液发泡、胺液脱硫效率下降、过滤器寿命减短和设备腐蚀等严重后果，造成重大的经济损失。本论文就脱硫胺液中热稳态盐的去除和检测提出新的方法。设计出采用电解水去除热稳态盐的电化学装置，建立了检测脱硫胺液中的热稳态盐的电渗析离子交换—离子色谱法。

本论文共分为三章：

第一章介绍了热稳态盐的形成及危害，评价了现有关于热稳态盐的去除和检测方法，提出本论文研究热稳态盐去除方法和检测的技术路线和创新意义。

第二章分为四节：第一节为前言部分，简要介绍了本章的工作内容。第二节介绍了胺液脱硫装置中热稳态盐电化学去除法原理及工艺流程，给出了两种不同规格电化学去除装置的工作参数及设计方案，初步评价装置的特点。第三节介绍了小型电化学去除装置，配制含 HSS 模拟胺液在不同实验条件下利用该装置进行 HSS 的去除实验。结果表明，本装置所承受最大电流为 1.2A，最大流速为 5.5mL/min，在电流为 0.8A，流速为 3.0mL/min 下，HSS 为 5%的胺液经循环 3 次可达到去除目标值，装置去除率较高，可达 89.9%。第四节介绍了放大的去除装置，并利用该装置进行热稳态盐的去除。实验结果表明：本装置可一次性去除 HSS 至目标值所允许 HSS 的最高浓度为 2.0%。本装置的电流效率为 64%~78%。本装置最大流量可至 35mL/min，当胺液含有高浓度的 HSS（3%）时，须在同一电流和流量下多次循环方可达到去除目标，本实验中循环 3 次。实验过程中比较了大电流（3A）、一次循环和小电流（1.5A）、多次循环（2 次）两种模式的能耗，结果表明小电流、多次循环模式能耗较低。在实验所取得的数据中，对本方法的经济效益进行初步预算，并参照文献以及到工厂进行实地考察，与传统的离子交换法做对比，结果表明本方法运行费用为 150.95 元/吨，日运行费用为 42.26 元，较离子交换法低，约为其费用一半。

第三章分为两节：第一节介绍了电渗析离子交换—离子色谱法检测脱硫胺液

中的热稳态盐。设计了一种填有强酸型阳离子交换树脂的电渗析离子交换装置，建立了电渗析离子交换-离子色谱法检测脱硫胺液中热稳态盐的分析方法，并分析了其工作原理。含有热稳态盐的胺液流经电渗析离子交换装置后，热稳态盐由胺液介质转化为水介质。热稳态盐的介质转换及离子交换树脂的再生过程连续进行，无需间歇操作。同时通过实验得到了电渗析离子交换的较佳实验条件：胺液流量 1.0 mL/min，电流 100 mA，胺液循环次数 4 次，分析无机阴离子的洗脱液为 3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ ，分析有机阴离子的洗脱液为 0.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ 。在此条件下分析热稳态盐试样，得到  $\text{Cl}^-$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{HCOO}^-$ ， $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$  的检测限分别为 0.005，0.02，0.01，0.05，0.08 mg/L，线性范围为 0.09~100 mg/L，加标回收率为 81.0%~113.0%。该方法只用水无需采用化学试剂，且方法简单、快速、灵敏、准确。第二节在参考文献的基础上，以自制的离子交换柱，建立起离子交换—容量法检测脱硫胺液中的热稳态盐，为第二章“脱硫胺液中热稳态盐的电化学去除法”中热稳态盐总量的检测提供快速方法。实验结果表明，本方法中树脂柱高度为 12cm，流速范围为 0.8~1.2mL/min 时效果最佳。由结合实际实验测得本方法平均回收率为 99.5%，线性范围为 0.5%~3%，精密度为 0.16%~0.42%，检出限为 0.5%。当胺液中热稳态盐含量较高时，该方法准确可靠，可作为常规总量分析的一种检测方法。

本课题的创新性在于：

1. 首次设计了一种采用电解水产生再生离子连续去除脱硫胺液中热稳态盐的电化学装置，并在小槽及放大实验中取得满意数据。
2. 采用电解水去除脱硫胺液中热稳态盐的电化学方法既克服了电渗析法不能深度去除热稳态盐的缺点，又克服了离子交换法不能连续去除热稳态盐的缺点。
3. 率先研制出一种离子色谱法检测脱硫胺液中热稳态盐的电渗析—离子交换预处理装置，省去消耗性的需间歇再生的固相萃取柱。

**关键词：**脱硫；胺液；热稳态盐；电渗析离子交换；离子色谱；电化学；

## Abstract

Amine unit is an important part of the refinery's environmental compliance. Amine degradation causes the formation of heat stable salts (HSS), which can lead to deteriorate as the HSS increase, and the  $\text{H}_2\text{S}$  absorption becomes less stable, iron in solution increases so that amine filter life becomes short, and corrosion and fouling of the equipment can lead to an unscheduled economic loss. This dissertation proposed a new method to determine and remove HSS in amine solution used in desulfurization, that is, an electrochemical device using electrolysis of water was designed to remove HSS and electrodialysis-ion exchange coupled with ion chromatography was developed to determinate HSS.

There are three parts in the dissertation:

In chapter 1, the formation and harm of HSS was introduced, the current methods of determination and removal of HSS were evaluated, and the innovation of the study was showed, too.

There are 4 parts in the chapter 2: the main content of the work was briefly introduced in the first part. In the second part, the principle and working flow of the electrochemical device was introduced, working parameter and design of electrochemical devices with different sizes were brought up. The advantage of device was evaluated, too.

In the third part, the minitype device was introduced, amine solution was prepared to initial the removal experiment of HSS. The best condition of experiment was concluded: the current was 1.2A, the flowrate was 5.5mL/min, HSS of 5% was cycled 3 times to reach the removal goal under the condition of 8A current, flowrate of 3.0mL/min, removal ratio was high, as to 89.9%.

The large-scale device was introduced in the fourth part. It was found that the maximum concentration of HSS was 2.0%, the current efficiency of the device was 64%~78%, the maximum flowrate was 35mL/min. It should be recycled 3 times to reach the removal goal with the 3% HSS. The comparison of big current (3A), one

cycle and small current (1.5A), many cycle times (twice) was made, it was founded that the energy consumption of small current, many cycle times was low. The process cost was calculated by the reference and visit of plant. Compared with ion exchange, this method was about half of that of ion exchange with the run cost of 150.95 yuan per ton, 42.26 yuan per day.

There are two parts in chapter 3. In the first part, Determination of HSS in amine solution used in desulfurization by electrodialysis-ion exchange coupled with ion chromatography was introduced. An electrodialyzer packed with strong acidic cation-exchange resin was designed. Amine solution including HSS and methyldiethanolamine (MDEA) flowed through the device, where MDEA was reserved on the resin when exchanging with hydronium ions on the strong acidic cation-exchange resin, therefore HSS whose medium was converted from MDEA to hydrous phase could be determined by ion chromatography. The medium conversion of HSS and regeneration process of ion-exchange resins could be performed continuously without intermittent operation. The best experimental condition of electrodialysis-ion exchange was obtained as follow: the flowrate of amine solution was 1.0 mL/min, the electrocity current was 100mA, the cycle number was 4, the eluent for inorganic anions was 3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ , and 0.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  for organic anions. Detection limits were 0.005, 0.02, 0.01, 0.05, 0.08 mg/L for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$  respectively. Linear range was 0.09~100 mg/L, recovery of the method was 81.0%~113.0%. It was found that this method needed no chemical reagent, with the feature of simplicity, fastness, sensitivity and accuracy.

In the second part, determination of HSS by ion exchange-volumetric analysis was built using the ion exchange column self fabricated, which provided a method for the determination of HSS in the second chapter's "electrochemical removal of HSS in amine solution used in desulfurization". The best experimental condition was obtained: the height of ion exchange column was 12cm, the range of flowrate was 0.8~1.2mL/min, the average of recovery of the method was 99.5%, linear range was



0.5%~3.0%, precision is 0.16%~0.42%, detection limit was 0.5%. The method was accurate and credible when the content of HSS was high.

The innovation of the study is as follows:

1. The electrochemical device where regenerating ions was generated by electrodialysis of water was developed firstly, and satisfying data was got in the minitype and large-scale devices.

2. The electrochemical method using electrolysis of water is a perfect method, conquering the electrodialysis's disadvantage of downright removal of HSS and ion-exchange's disadvantage of removal of HSS continuously.

3. An electrodialysis-ion exchange pretreatment device for HSS was firstly developed to determine HSS by ion chromatography, needing no SPE column.

Keyword: desulfurization, heat stable salts, electrodialysis-ion exchange, ion chromatography, electrochemistry

# 目 录

摘要.....	I
<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
1.1 热稳态盐的形成概述.....	1
1.1.1 醇胺脱硫法概述.....	1
1.1.2 热稳态盐的形成.....	3
1.1.3 热稳态盐对 MDEA 溶液的腐蚀性及其危害性.....	6
1.2 热稳态盐的去除.....	8
1.3 热稳态盐的检测.....	16
1.4 论文技术路线与创新意义.....	18
参考文献.....	20
<b>第二章 脱胺液中热稳态盐的电化学去除法.....</b>	<b>24</b>
2.1 前言.....	24
2.2 胺液脱硫装置中热稳态盐电化学去除法原理及工艺流程.....	25
2.2.1 电化学去除装置的构造.....	25
2.2.2 实验原理与工作流程.....	26
2.2.3 电化学去除装置的优点.....	27
2.2.4 电化学去除装置的设计.....	27
2.3 小型单槽装置试验.....	28
2.3.1 实验部分.....	28
2.3.2 结果与讨论.....	29
2.3.3 小结.....	33
2.4 放大的单槽装置试验.....	34
2.4.1 实验部分.....	34
2.4.2 结果与讨论.....	35
2.4.3 小结.....	46
参考文献.....	47

第三章 脱硫胺液中热稳态盐的检测.....	49
3.1 引言.....	49
3.2 电渗析离子交换—离子色谱法检测脱硫胺液中的热稳态盐.....	50
3.2.1 实验部分.....	50
3.2.2 实验装置及实验原理.....	50
3.2.3 结果与讨论.....	52
3.2.4 小结.....	60
3.3 离子交换—容量法检测脱硫胺液中的热稳态盐.....	62
3.3.1 实验原理.....	62
3.3.2 实验部分.....	63
3.3.3 结果与讨论.....	64
3.3.4 小结.....	66
参考文献.....	67
论文总结.....	68
在学期间发表和交流的论文.....	69
致谢	

# Contents

<b>Abstract(in chinese).....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 The formation of HSS.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1 Introduction of alkanolamine desulfurization .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.2 Formation of HSS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.3 The corrosion of HSS and its damage to the MDEA solution.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Removal of HSS.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3 Determination of HSS.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Innovation of the study.....</b>	<b>18</b>
<b>Reference.....</b>	<b>20</b>
<b>Chapter 2</b>	
<b>Electrochemical removal of HSS in amine solution used in desulfurization.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Principle and working flow.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1 Configuration of electrochemical device.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 Experimental principle and working flow.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.3 Advantage of electrochemical device.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.4Design of electrochemical device .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Test of minitype device.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1 Experimental.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.2 Result and discussion.....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.3 Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Test of large-scale device.....</b>	<b>34</b>

2.4.1 Experimental.....	34
2.4.2 Result and discussion.....	35
2.4.3 Conclusion.....	46
Reference.....	47

## Chapter 3

Determination of HSS in amine solution used in desulfurization.....	49
3.1 Introduction.....	49
3.2Determination of HSS in amine solution used in desulfurization by electrodialysis-ion exchange coupled with ion chromatography.....	50
3.2.1 Experimental .....	50
3.2.2 Experimental device and principle.....	50
3.2.3 Result and discussion.....	52
3.2.4 Conclusion.....	60
3.3 Determination of HSS in amine solution used in desulfurization by ion exchange-volumetric analysis.....	62
3.3.1 Experimental principle.....	62
3.3.2 Experimental.....	63
3.3.3 Result and discussion.....	64
3.3.4 Conclusion.....	66
Reference.....	67
Conclusions.....	68
Articles published or communicated.....	69
Acknowledgements	

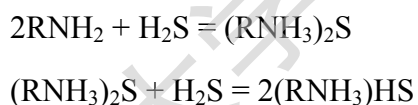
## 第一章 绪论

### 1.1 热稳态盐的形成概述

#### 1.1.1 醇胺脱硫法概述

随着我国石油、石化工业的迅速发展,天然气处理量、含硫原油加工量逐年增加<sup>[1]~[3]</sup>。天然气和炼厂气(两者总称石油气)的主要成分为  $C_1\sim C_3$  气态烃,其主要有两种用途,一是做化工产品的原料气,另一做燃料气<sup>[4]</sup>。石油气中含有一定量的硫化物,主要为硫化氢( $H_2S$ )和有机硫化物,如羰基硫( $COS$ )、二硫化碳( $CS_2$ )等,若含硫的石油气未经脱硫处理直接作为原料气使用时,不仅会对设备造成腐蚀,而且会使合成反应和聚合反应中的催化剂中毒,催化剂失活后,反应将无法进行。作为燃料气燃烧时,石油气中的硫化物会转化为硫的氧化物( $SO_x$ )排放到大气中,形成酸雨,污染大气,破坏生态环境。所以,石油气作为原料气或者燃料气使用前,必须经过脱硫净化处理<sup>[5]</sup>。

石油气的净化脱硫方法可分为湿法脱硫和干法脱硫<sup>[6]~[9]</sup>,常见的为湿法脱硫法,其实际上为一个化学吸收或者物理吸收过程,采用液体脱硫剂来脱除气体中的硫化物。根据脱硫剂的组成可分为化学吸收法和物理吸收法,醇胺类脱硫剂是广泛使用的化学脱硫剂<sup>[10]</sup>。醇胺脱硫的机理为弱酸( $H_2S$ )和弱碱(醇胺)反应形成水溶性络合盐,反应方程式如下:



其中  $RNH_2$  为醇胺。该反应为可逆、放热反应。加压、降低温度,反应向右进行,为胺液的吸附脱硫过程,减压、升高温度,反应向左进行,即为胺液脱附再生过程。

我国早期采用乙醇胺(MEA)脱硫,后来采用二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)脱硫,20世纪80年代中期开始普遍采用N-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液(简称胺液)脱硫<sup>[11]~[13]</sup>。

N-甲基二乙醇胺(MDEA),分子式为  $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ ,分子量 119.17,无色或深黄色油状液体,能与水和醇混合,20℃时能全溶于水,微溶于醚。江苏宜兴新湖化工厂生产的N-甲基二乙醇胺95%的溶剂(商品牌号为YXS-93),其性质见表 1-1<sup>[14]</sup>:

表 1-1 YXS-93 高效脱硫剂性质

Table 1-1 Property of YXS-93 high performance desulfurization reagent

项目	指标	实际值
外观	无色或淡黄色透明液体	淡黄色透明液体
相对密度	1.04~1.05	1.04
沸点/°C	≤-48	-48
起沸点/°C	142±2	142
粘度 (20°C) /Pa.s	0.117	0.117
折光率	1.46~1.47	1.46
pH 值	8~10	8.5
浓度/w%	≥95	69.8

在工业中，一般配成 30%~40% 的 MDEA 溶液做为脱硫剂，再根据石油气的具体成分适当辅以添加剂<sup>[15][16]</sup>。天然气或炼厂气通过胺汽提塔，胺液吸收其中的 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub>，再通过加热脱附，使胺液再生循环使用<sup>[17]</sup>。具体脱硫流程可参见图 1-1。

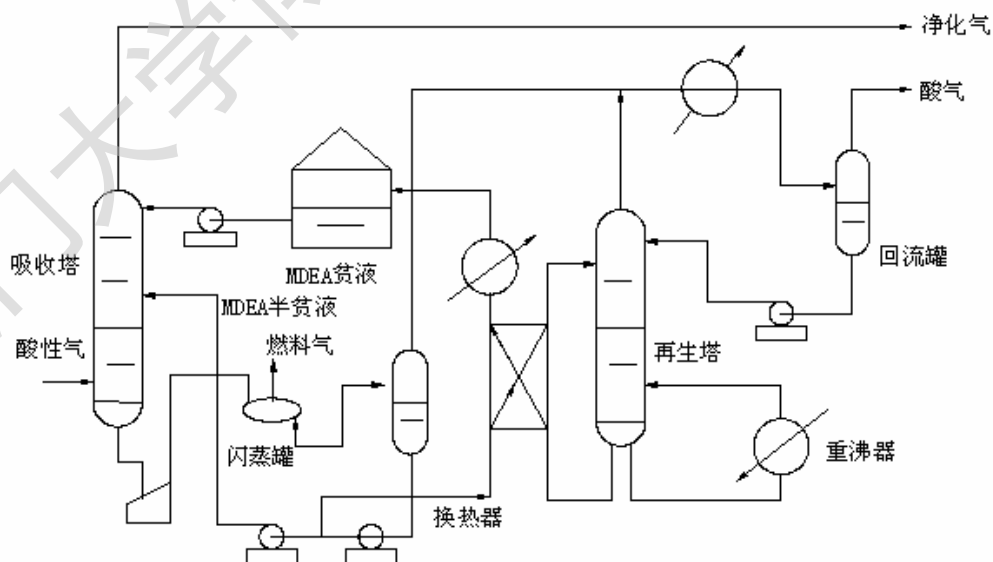
图 1-1 胺液脱硫工艺流程图<sup>[17]</sup>

Fig. 1-1 The flow chart of desulfurization of amine solution

### 1.1.2 热稳态盐的形成

#### 1.1.2.1 醇胺的降解变质

胺液在脱硫过程中，由于受环境温度、周边介质的影响，会发生一系列的降解反应，具体包括以下内容：

##### 1. 热降解

醇胺中二乙醇胺（DEA）的热稳定性较差，较易发生热降解，但在炼油厂中应用不多。乙醇胺（MEA）和 N-甲基二乙醇胺（MDEA）的热稳定性良好，一般不会发生热降解，目前炼油厂中大量使用 MDEA 溶液脱硫，再生温度从原来的 127℃ 降至 120℃ 左右，进一步缓解了醇胺的热降解。

##### 2. 化学降解

化学降解主要是指原料气中的  $\text{CO}_2$ 、有机硫化物（如  $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ ）与醇胺反应而生成难以再生的碱性化合物，文献<sup>[17]</sup>以 MEA 为例介绍，主要降解产物是由 MEA 与  $\text{CO}_2$  反应生成的碳酸盐转化而来的 2-恶唑烷酮、1-(2-羟基)-咪唑啉酮和 N-(2-羟乙基)-乙二胺等。由于乙二胺衍生物的碱性比 MEA 强，大部分不能再生而导致醇胺降解。

DEA 和  $\text{CO}_2$  反应生成的降解产物较为复杂，主要产物为羟乙基恶唑啉酮（HEOZD）、三羟以及乙二胺（THEED）和二羟乙基哌嗪（DEP）。工业实践证明，这些降解产物的生成量和原料气中  $\text{CO}_2$  含量直接有关。

MDEA 是叔胺，分子中不存在与碳原子直接相连的活泼氢原子，不具备与  $\text{CO}_2$  反应的条件，在法国 Elf 集团公司所属的天然气和炼厂气脱硫装置上，经长期观察证实了 MDEA 不和  $\text{CO}_2$  反应而生成上述各种碱性降解产物<sup>[18]</sup>。

##### 3. 氧化降解

由于原油类型众多，加工过程复杂，故炼油厂中催化裂化、延迟焦化等装置生产的炼厂气杂质较多，可能存在氧，这是醇胺发生氧化降解的主要原因<sup>[19]</sup>。同时原料气中的氧还能氧化  $\text{H}_2\text{S}$  而生成元素硫，元素硫在加热条件下与醇胺反应生成二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类、多硫化物类和硫代硫酸盐类化合物。曾有报告<sup>[22]</sup>指出，虽然 MDEA 对化学降解是稳定的，但它可能比 DEA 更容易发生氧化降解。

对醇胺的氧化降解可归纳出以下几点：



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库